

Luftqualität
Messverfahren zur Bestimmung der Konzentration
von Ozon mit Ultraviolett-Photometrie
Deutsche Fassung prEN 14625:2003

DIN
EN 14625

Diese Norm wurde in das VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 5 aufgenommen

ICS 13.040.20

Entwurf

Einsprüche bis 2003-07-31

Ambient air quality – Measurement method for the determination of ozone
in ambient air by means of ultraviolet photometric method;
German version prEN 14625:2003

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfes besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise als Datei per E-Mail an krdl@din.de in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter <http://www.din.de/stellungnahme> abgerufen werden;
- oder in Papierform an die Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN – Normenausschuss, Postfach 10 11 39, 40002 Düsseldorf.

Nationales Vorwort

Der europäische Norm-Entwurf prEN 14625 wurde im Europäischen Komitee für Normung (CEN) in der Arbeitsgruppe „Reference method for determination of SO₂/NO₂/O₃/CO in ambient air“ (Sekretariat und Obmannschaft: Niederlande) des Technischen Komitees CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ (Sekretariat: Deutschland) unter Mitwirkung deutscher Experten, die von der Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN – Normenausschuss – benannt worden sind, ausgearbeitet.

Für die im Abschnitt 2 zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

ISO 13964 siehe DIN ISO 13964
ISO 14956 siehe DIN ISO 14956

Fortsetzung Seite 2
und 95 Seiten prEN

Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN – Normenausschuss

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN ISO 13964, *Luftbeschaffenheit – Bestimmung von Ozon in der Außenluft – UV-photometrisches Verfahren (ISO 13964:1998).*

DIN EN ISO 14956, *Luftbeschaffenheit - Beurteilung der Eignung eines Messverfahrens durch Vergleich mit einer geforderten Messunsicherheit (ISO 14956:2002); Deutsche Fassung EN ISO 14956:2002.*

VDI 4202 Blatt 1, *Mindestanforderungen an automatische Immissionsmesseinrichtungen bei der Eignungsprüfung – Punktmessverfahren für gas- und partikelförmige Luftverunreinigungen.*

VDI 4203 Blatt 1, *Prüfpläne für automatische Messeinrichtungen – Grundlagen.*

VDI 4203 Blatt 3 (Entwurf), *Prüfpläne für automatische Messeinrichtungen – Prüfprozeduren für Messeinrichtungen zur punktförmigen Messung von gas- und partikelförmigen Immissionen.*

Luftqualität — Messverfahren zur Bestimmung von Ozon mit Ultraviolett-Photometrie

Ambient air quality — Measurement method for the determination of ozone in ambient air by means of ultraviolet photometric method — Complementary element

ICS:

Deskriptoren

Dokument-Typ: Europäische Norm
Dokument-Untertyp:
Dokument-Stage: CEN-Umfrage
Dokument-Sprache: D

Inhalt

Seite

Vorwort	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Begriffe	5
4 Symbole und Abkürzungen	9
5 Grundlagen	12
5.1 Allgemeines	12
5.2 Messprinzip	13
5.3 Eignungsprüfung	13
5.4 Feldbetrieb und Qualitätskontrolle	13
6 Probenahmeeinrichtung	14
6.1 Allgemeines	14
6.2 Probenahmeort	14
6.3 Probeneinlass und Probenahmeleitung	14
6.4 Partikelfilter	15
6.5 Steuerung und Regelung des Probendurchflusses	15
6.6 Pumpe für den Probengasverteiler	15
7 Messgerät	15
7.1 Allgemeines	15
7.2 Störungen	16
7.3 Ultraviolett-Absorptionsküvette	16
7.4 UV-Lampe	16
7.5 UV-Detektor	16
7.6 Ozon-spezifischer Scrubber	17
7.7 Umschaltventil	17
7.8 Temperaturmessgerät	17
7.9 Druckmessgerät	17
7.10 Durchflussregler	17
7.11 Probengaspumpe des Messgeräts	17
7.12 Verweilzeit im Messgerät	17
7.13 Interne Spangasquelle	18
8 Eignungsbekanntgabe von UV-photometrischen Ozon-Messgeräten	18
8.1 Allgemeines	18
8.2 Relevante Leistungskenngrößen und Leistungskriterien	18
8.3 Änderungen am Messgerät	20
8.4 Verfahren zur Bestimmung der Leistungskenngrößen beim Labortest	20
8.4.1 Allgemeines	20
8.4.2 Testbedingungen	20
8.4.3 Einstellzeit	22
8.4.4 Kurzzeitdrift	22
8.4.5 Wiederholpräzision	24
8.4.6 Linearität ("Lack of fit")	24
8.4.7 Empfindlichkeitskoeffizient des Probengasdrucks	25
8.4.8 Empfindlichkeitskoeffizient der Probengastemperatur	25
8.4.9 Empfindlichkeitskoeffizient der Umgebungslufttemperatur	26
8.4.10 Empfindlichkeitskoeffizient der Spannung	27
8.4.11 Störungen	27
8.4.12 Mittelungsprüfung	28

8.4.13	Differenz Proben-/Kalibriereingang	30
8.5	Bestimmung der Leistungskenngrößen beim Feldtest	30
8.5.1	Allgemeines	30
8.5.2	Auswahl der Messstation.....	30
8.5.3	Betriebsanforderungen	31
8.5.4	Langzeitdrift	32
8.5.5	Vergleichpräzision unter Feldbedingungen.....	32
8.5.6	Wartungsintervall.....	33
8.5.7	Verfügbarkeit des Messgeräts.....	34
8.6	Berechnung der kombinierten erweiterten Messunsicherheit.....	34
9	Feldbetrieb und laufende Qualitätskontrolle	35
9.1	Allgemeines	35
9.2	Eignungsbewertung	35
9.2.1	Allgemeines	35
9.2.2	Messgerät für eine Messstation oder Messaufgabe	35
9.3	Erstinstallation	36
9.4	Prüfgase.....	36
9.5	Datenhandhabung und Datenbericht.....	37
9.6	Laufende Qualitätskontrolle	38
9.6.1	Allgemeines	38
9.6.2	Häufigkeit der Prüfungen und Kalibrierungen.....	38
9.7	Null- und Spanprüfungen.....	39
9.8	Wechsel der Partikelfilter	40
9.9	Wechsel von Verbrauchsmaterialien	40
9.10	Regelmäßige Wartung von Komponenten des Messgeräts	40
9.11	Linearität.....	40
9.12	Kalibrierung des Messgeräts.....	41
9.13	Messung der Konzentrationen der lokalen Standards	41
9.14	Prüfung des Probengasverteilers	42
9.14.1	Verfahren zur Messung des durch die Pumpe des Verteilers verursachten Druckabfalls	42
9.14.2	Verfahren zur Prüfung des Wirkungsgrades (Sammelleistung) des Probenahmesystems	42
10	Angabe der Ergebnisse.....	43
11	Prüfberichte und Dokumentation.....	44
11.1	Eignungsprüfung	44
11.2	Feldbetrieb.....	44
11.2.1	Eignungsbewertung	44
11.2.2	Dokumentation	44
11.2.3	Berichte über Luftqualitätsdaten	44
Anhang A (normativ)	Korrektur für Stickstoffmonoxid	45
Anhang B (normativ)	Linearitätsprüfung.....	46
Anhang C (informativ)	Probenahmeeinrichtung	48
Anhang D (informativ)	Lokale Probenahme [2]	50
Anhang E (informativ)	UV-photometrisches Messgerät.....	51
Anhang F (normativ)	Vorrichtung zur Prüfung des Probengasverteilers	52
Anhang G (normativ)	Eignungsbekanntgabe.....	53
Anhang H (normativ)	Berechnung der Unsicherheit im Feldbetrieb beim 1-Stunden-Grenzwert	73
Anhang I (normativ)	Berechnung der Unsicherheit im Feldbetrieb beim Jahresgrenzwert.....	84
Literaturhinweise		94

Vorwort

Dieses Dokument (prEN 14625:2003) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt ein kontinuierliches Messverfahren zur Bestimmung der Konzentration von Ozon in Luft nach dem Ultraviolett-Photometrie-Messprinzip fest. Diese Norm gibt die Leistungskenngrößen an und legt die relevanten Mindestanforderungen für die Eignungsprüfung von Ultraviolett-Photometern zur Ozon-Messung fest. Sie enthält außerdem Anforderungen für die Probenahme, Kalibrierung und Qualitätssicherung bei der Anwendung.

Das Verfahren ist anwendbar zur Bestimmung der Massenkonzentration von Ozon in Luft im Bereich von $0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bis $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Dieser Konzentrationsbereich entspricht dem Zertifizierungsbereich für die Eignungsprüfung.

Das Verfahren umfasst die Bestimmung der Konzentration von Ozon in Gebieten, die als ländliche Gebiete, Gebiete mit städtischem Hintergrund und verkehrsbezogene Standorte klassifiziert sind.

Die Ergebnisse werden in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (bei 293 K und 101,3 kPa) angegeben.

ANMERKUNG Wenn diese Norm für andere als in der EU-Richtlinie festgelegte Zwecke eingesetzt wird, gelten der Bereich und die Unsicherheitsanforderungen nicht.

2 Normative Verweisungen

Diese Europäische Norm enthält durch datierte oder undatierte Verweisungen Festlegungen aus anderen Publikationen. Diese normativen Verweisungen sind an den jeweiligen Stellen im Text zitiert, und die Publikationen sind nachstehend aufgeführt. Bei datierten Verweisungen gehören spätere Änderungen oder Überarbeitungen dieser Publikationen nur zu dieser Europäischen Norm, falls sie durch Änderung oder Überarbeitung eingearbeitet sind. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe der in Bezug genommenen Publikation (einschließlich Änderungen).

ENV 13005:1999, *Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen*.

EN ISO/IEC 17025:1999, *Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien*.

ISO 6142:2001, *Gas analysis — Preparation of calibration gas mixtures — Gravimetric method*.

ISO 6349:1979, *Gas analysis — Preparation of calibration gas mixtures — Permeation method*.

ISO 13964:1998, *Air quality — Determination of ozone in ambient air — Ultraviolet photometric method*.

EN ISO 14956:2002, *Luftbeschaffenheit — Beurteilung der Eignung eines Messverfahrens durch Vergleich mit einer geforderten Messunsicherheit*.

3 Begriffe

Für die Anwendung dieser Europäischen Norm gelten die folgenden Begriffe.

3.1

Luft

Luft der Troposphäre mit Ausnahme der Luft an Arbeitsplätzen¹⁾

¹⁾ Laut Festlegung in der relevanten EU-Gesetzgebung

3.2**Umgebungstemperatur**

Temperatur am Probeneinlass außerhalb der Messstation (Probentemperatur, Außentemperatur)

3.3**Verfügbarkeit des Messgeräts**

Anteil der gesamten Zeitspanne, für den valide Konzentrationsmessdaten eines Messgeräts verfügbar sind

3.4**Kalibrierung**

Vergleich des Signals des Messgeräts mit einer bekannten Gaskonzentration, deren Unsicherheit bekannt ist

3.5**Zertifizierungsbereich**

Konzentrationsbereich, für den das Messgerät eignungsgeprüft ist

3.6**kombinierte erweiterte Messunsicherheit**

Ergebnis der rechnerischen Kombination der Unsicherheiten aller in dieser Norm festgelegten Leistungskenngrößen entsprechend dem in dieser Norm vorgeschriebenem Verfahren; dieses berechnete Ergebnis wird als die um den Erweiterungsfaktor 2 erweiterte Messunsicherheit angesehen und als das 95 %-Vertrauensintervall angegeben

3.7**benanntes Laboratorium**

Laboratorium, das durch die zuständige Behörde in den Mitgliedsstaaten für eine spezifische Aufgabe (Eignungsprüfungen und/oder Qualitätssicherungs-/Qualitätskontrollmaßnahmen im Feld) benannt wurde

ANMERKUNG Das benannte Laboratorium sollte für die spezifische Aufgabe nach EN ISO/IEC 17025 akkreditiert sein.

3.8**Abfallzeit**

Differenz zwischen Einstellzeit (Abfall) und Totzeit (Abfall)

3.9**unabhängige Messung**

Einzelmessung, die nicht durch eine vorausgehende Einzelmessung beeinflusst ist, da die beiden Einzelmessungen durch mindestens vier Einstellzeiten voneinander getrennt sind

3.10**Einzelmessung**

über eine Zeitspanne, die der Einstellzeit des Messgeräts entspricht, gemittelte Messung

3.11**Störung**

Signal des Messgeräts gegenüber Störkomponenten

3.12**Störkomponente**

gasförmige, von Ozon verschiedene Komponente in der Luftprobe, die das Ausgangssignal des Messgeräts beeinflusst

3.13**anfängliche Ozon-Konzentration**

Ozonkonzentration in Luft direkt vor Eintritt in den Probeneinlass

3.14

Totzeit

Zeitspanne zwischen dem Zeitpunkt einer sprunghaften Änderung der Probenkonzentration am Einlass des Messgeräts und dem Zeitpunkt, an dem die Messwertanzeige einen Wert erreicht, der 10 % der stabilen Messwertanzeige entspricht

3.14.1

Totzeit (Abfall)

Totzeit für eine negative sprunghafte Änderung

3.14.2

Totzeit (Anstieg)

Totzeit für eine positive sprunghafte Änderung

3.15

Grenzwert

in der EU-Gesetzgebung festgelegter Grenzwert (z.B. bezogen auf eine Stunde oder ein Jahr)

3.16

Linearität

größte Abweichung eines Mittelwerts mehrerer Messungen, die bei gleicher Konzentration durchgeführt wurden, von der Regressionsgeraden

3.17

Langzeitdrift

Differenz der Messwertanzeigen für Null- bzw. Spangas über die Zeitspanne des Wartungsintervalls

3.18

Messstation

Räumlichkeit im Feld, in dem ein Ozon-Messgerät so installiert ist, dass sein Leistungsvermögen und seine Betriebsweise den vorgegebenen Anforderungen entsprechen

3.19

Parallelmessung

zwei Messungen mit verschiedenen Messgeräten am selben Probengasverteiler, die zur gleichen Zeit beginnen und zur gleichen Zeit enden

3.20.1

Leistungskenngröße

einer der der Messeinrichtung zugeordneten Parameter, die ihre Leistungsfähigkeit definieren, z. B. Linearität

3.20.2

Leistungskriterium

einer Leistungskenngröße zugeordneter begrenzender quantitativer numerischer Wert, dessen Einhaltung geprüft wird

3.21

Wartungsintervall

Zeitspanne, über die die Drift innerhalb des Leistungskriteriums für die Langzeitdrift liegt

3.22

Wiederholpräzision (von Messergebnissen)

Ausmaß der gegenseitigen Annäherung zwischen Ergebnissen aufeinander folgender Einzelmessungen derselben Messgröße, ausgeführt unter denselben Bedingungen [1]

ANMERKUNG 1 Diese Bedingungen werden Wiederholbedingungen genannt und umfassen:

- dieselbe Messdurchführung;
- dasselbe Messgerät, benutzt unter denselben Bedingungen;
- denselben Ort;

- Wiederholung innerhalb einer kurzen Zeitspanne.

ANMERKUNG 2 In dieser Europäischen Norm wird die Wiederholpräzision als ein Wert mit einem Vertrauensniveau von 95 % angegeben.

3.23

Vergleichpräzision unter Feldbedingungen

Ausmaß der gegenseitigen Annäherung zwischen Ergebnissen gleichzeitiger Messungen von Luft mit zwei Messgeräten, ausgeführt unter denselben Bedingungen

ANMERKUNG 1 Diese Bedingungen werden Wiederholbedingungen genannt und umfassen:

- dieselbe Messdurchführung;
- zwei identische Messgeräte, benutzt unter denselben Bedingungen;
- dieselbe Messstation;
- das Wartungsintervall.

ANMERKUNG 2 In dieser Europäischen Norm wird die Vergleichpräzision im Feld als ein Wert mit einem Vertrauensniveau von 95 % angegeben.

3.24

Verweilzeit im Messgerät

Zeitspanne, in der die Probenluft vom Einlass des Messgeräts zur Reaktionskammer des NO-Kanals transportiert wird

3.25

Verweilzeit im Probenahmesystem

Zeitspanne, in der die Probenluft vom Probeneinlass (des Probenahmesystems) zum Einlass des Messgeräts transportiert wird

3.26

Einstellzeit

Zeitspanne zwischen dem Zeitpunkt einer sprunghaften Änderung der Probenkonzentration am Einlass des Messgeräts und dem Zeitpunkt, an dem die Messwertanzeige ein Niveau erreicht, das 90 % der stabilen Messwertanzeige entspricht

3.26.1

Einstellzeit (Abfall)

Einstellzeit bei einer negativen sprunghaften Änderung. Sie ist die Summe aus Totzeit (Abfall) und Abfallzeit

3.26.2

Einstellzeit (Anstieg)

Einstellzeit bei einer positiven sprunghaften Änderung. Sie ist die Summe aus Totzeit (Anstieg) und Anstiegszeit

3.27

Anstiegszeit

Differenz zwischen Einstellzeit (Anstieg) und Totzeit (Anstieg)

3.28

Probenluft

Luft, die durch den Probeneinlass und das Probenahmesystem als Probe genommen wurde

3.29

Probeneinlass

Eingang einer Vorrichtung am Anfang eines Probenahmesystems, an dem die Probenluft eintritt

3.30

Kurzzeitdrift

Differenz der Messwertanzeigen für Null- bzw. Spangas zu Beginn und am Ende einer Zeitspanne von 12 Stunden

3.31

Standardunsicherheit

als Standardabweichung ausgedrückte Unsicherheit eines Messergebnisses [ENV 13005:1999]

3.32

Umgebungslufttemperatur

Temperatur der das Messgerät direkt umgebenden Luft (Temperatur innerhalb der Messstation oder des Labors)

3.33

Gesamtverweilzeit

Summe der Verweilzeit im Probenahmesystem und der Verweilzeit im Messgerät

3.34

Eignungsbekanntgabe

Entscheidung einer benannten Stelle, dass das Baumuster eines Messgeräts den in dieser Europäischen Norm festgelegten Anforderungen entspricht

3.35

Eignungsprüfung

Untersuchung eines oder mehrerer Messgeräte des selben Baumusters, die einer benannten Stelle von einem Hersteller zur Verfügung gestellt wurden; diese Untersuchung beinhaltet die zur Bekanntgabe notwendige Prüfung des Baumusters

4 Symbole und Abkürzungen

Für die Anwendung dieser Europäischen Norm gelten die folgenden Symbole und Abkürzungen.

A_a	Verfügbarkeit des Messgeräts;
av	mittlere Konzentration der Messgröße während des Feldtests;
b_{gp}	Empfindlichkeitskoeffizient des Probengasdrucks;
b_{gt}	Empfindlichkeitskoeffizient der Probengastemperatur;
b_{st}	Empfindlichkeitskoeffizient der Umgebungstemperatur;
b_v	Empfindlichkeitskoeffizient der elektrischen Spannung;
C	O_3 -Konzentration des Messgases;
C_{P1}	mittlere Konzentration der Messungen beim Probengasdruck P_1 ;
C_{P2}	mittlere Konzentration der Messungen beim Probengasdruck P_2 ;
C_R	Konzentration des Bezugsstandards;
C_s	Konzentration des lokalen Standards;
$C_{s,1}$	Mittelwert einer unabhängigen Messung und den vier folgenden Spangas-Einzelmessungen zu

	Beginn der Driftzeitspanne (direkt nach der Erstkalibrierung);
$C_{s,2}$	Mittelwert einer unabhängigen Messung und den vier folgenden Spangas-Einzelmessungen am Ende der Driftzeitspanne (ohne mathematische Korrektur der Daten);
c_t	Prüfgaskonzentration;
C_{T1}	mittlere Konzentration der Messungen bei der Probengastemperatur T_1 ;
C_{T2}	mittlere Konzentration der Messungen bei der Probengastemperatur T_2 ;
C_{V1}	mittlere Konzentration der Messungen bei der Spannung V_1 ;
C_{V2}	mittlere Konzentration der Messungen bei der Spannung V_2 ;
$C_{z,1}$	Mittelwert einer unabhängigen und den vier folgenden Nullgas-Einzelmessungen zu Beginn der Driftzeitspanne (direkt nach der Erstkalibrierung);
$C_{z,2}$	Mittelwert einer unabhängigen und den vier folgenden Nullgas-Einzelmessungen am Ende der Driftzeitspanne (ohne mathematische Korrektur der Daten);
C_{const}^{av}	Mittelwert von mindestens vier unabhängigen Messungen während der Zeitspanne konstanter Konzentration (t_c);
C_{var}^{av}	Mittelwert von mindestens vier unabhängigen Messungen während der Zeitspanne variabler Konzentration (t_v);
$\overline{d}_f$	mittlere Differenz von Parallelmessungen;
$d_{f,i}$	i -te Differenz einer Parallelmessung;
$D_{l,s}$	Langzeitdrift bei der Span-Konzentration c_t ;
$D_{l,z}$	Langzeitdrift bei Null;
$D_{s,s}$	Kurzzeitdrift beim Spanniveau;
$D_{s,z}$	Kurzzeitdrift bei Null;
D_{sc}	Differenz Proben-/Kalibriereingang;
E_{ss}	Wirkungsgrad (Sammelleistung) des Probenahmesystems;
F_r	Responsefaktor in Konzentrationseinheiten je Spannungsausgabesignal des Messgeräts;
P_1	Probengasdruck P_1 ;
P_2	Probengasdruck P_2 ;
R_c	mittleres Signal des Messgeräts gegenüber dem Prüfgas bei direkter Probenahme durch das Messgerät;
r_f	Vergleichpräzision unter Feldbedingungen;
$r_{f,abs}$	absolute Vergleichpräzision im Feld;
$r_{l,ct}$	Wiederholpräzision bei der Konzentration c_t ;

$r_{i,z}$	Wiederholpräzision bei Null;
R_m	mittleres Signal des Messgeräts gegenüber dem Testgas bei Probenahme über den Probengasverteiler;
S_1	Geräteanzeige bei der ersten Spanprüfung;
S_2	Geräteanzeige bei der zweiten Spanprüfung;
s_l	Wiederholstandardabweichung;
T	Umgebungslufttemperatur;
T_1	Probengastemperatur T_1 ;
T_2	Probengastemperatur T_2 ;
T_d	relative Differenz zwischen Einstellzeit (Anstieg) und Einstellzeit (Abfall);
T_f	Einstellzeit (Abfall);
T_l	Umgebungslufttemperatur im Labor (°C);
$t_{n-1, 0,05}$	zweiseitiger Studentfaktor bei einem Vertrauensniveau von 0,05, mit $n - 1$ Freiheitsgraden;
T_r	Einstellzeit (Anstieg);
t_t	Zeitspanne für den Feldtest, abzüglich der Zeit für Kalibrierung, Konditionierung und Wartung;
t_u	gesamte Zeitspanne mit validierten Messdaten;
t_v	Gesamtzahl von t_{SO_2} - und t_{zero} -Paaren;
V_1	vom Hersteller angegebene Mindestspannung V_{min} (V);
V_2	vom Hersteller angegebene Höchstspannung V_{max} (V);
V_r	beim Aufgeben des Bezugsstandards erhaltene Spannung;
V_s	beim Aufgeben des lokalen Standards erhaltene Spannung;
V_z	beim Aufgeben von Nullgas erhaltene Spannung;
$\bar{x}$	Mittelwert der Messungen;
x_1	erster Mittelwert der Messungen bei T_1 direkt nach der Kalibrierung;
x_z	Mittelwert der Messungen bei Null;
x_2	zweiter Mittelwert der Messungen bei T_1 direkt vor der Kalibrierung;
x_{ct}	Mittelwert der Messungen bei der Konzentration c_t (µmol/mol);
X_{av}	Mittelungseinfluss;
x_c	Mittelwert der Messungen bei Verwendung des Kalibriereingangs;

$X_{\text{H}_2\text{O},z,ct}$	Störeinfluss von H_2O der Konzentration 16 mmol/mol;
x_i	i -te Messung;
$X_{\text{int},ct}$	Störeinfluss der Störkomponente bei der Konzentration c_t ($\mu\text{mol/mol}$);
$X_{\text{int},z}$	Störeinfluss der Störkomponente bei Null ($\mu\text{mol/mol}$);
X_l	"lack of fit" (größte Abweichung von der linearen Regressionsfunktion);
X_{Psg}	Störeinfluss des Probengasdrucks;
x_s	Mittelwert der Messungen bei Verwendung des Probeneingangs ($\mu\text{mol/mol}$);
X_s	Differenz zwischen den Geräteanzeigen von zwei aufeinander folgenden Span-Prüfungen;
x_T	Mittelwert der Messungen bei $T_{\min}$ oder $T_{\max}$;
$X_{\text{benz},z,ct}$	Störeinfluss von Benzol der Konzentration 1 $\mu\text{mol/mol}$;
X_z	Differenz zwischen den Geräteanzeigen bei zwei aufeinander folgenden Null-Prüfungen;
$(x_{1,f})_i$	i -tes Messergebnis von Messgerät 1, mathematisch um Null- und Spandrift korrigiert;
$(x_{2,f})_i$	i -tes Messergebnis von Messgerät 2 zum selben Zeitpunkt wie die Messung von Messgerät 1, mathematisch um Null- und Spandrift korrigiert;
Z_1	Geräteanzeige der ersten Null-Prüfung;
Z_2	Geräteanzeige der zweiten Null-Prüfung;
ΔP_m	durch die Pumpe des Probengasverteilers hervorgerufener, gemessener Druckabfall;
ΔR_a	Änderung des Messgerätsignals durch den Einfluss des Druckabfalls, der durch die Pumpe des Probengasverteilers hervorgerufen wird, angegeben in Prozent.

5 Grundlagen

5.1 Allgemeines

Diese Norm legt ein Verfahren zur Messung von Ozon in Luft mit UV-Photometrie (UV = Ultraviolett) fest. Die Bauteile sowie die spezifischen Anforderungen an das Probenahmesystem und das UV-Photometrie-Messgerät werden beschrieben. Die relevanten Leistungskenngrößen des Messgeräts und die zugehörigen Mindestanforderungen werden angegeben. Die tatsächlichen Leistungskenngrößen für einen bestimmten Messgerätetyp müssen mit einer Eignungsprüfung bestimmt werden; die Prüfverfahren hierfür werden beschrieben. Die Eignungsprüfung umfasst Prüfungen im Labor und im Feld. Die Auswahl eines eignungsgeprüften Messgeräts für eine spezifische Messaufgabe im Feld basiert auf der Berechnung der kombinierten erweiterten Messunsicherheit des Messverfahrens. Zur Berechnung dieser kombinierten erweiterten Messunsicherheit werden die tatsächlichen Werte der verschiedenen Leistungskenngrößen des eignungsgeprüften Messgeräts und die lokalen Bedingungen an der Messstation herangezogen. Die kombinierte erweiterte Messunsicherheit muss die Anforderungen der EU-Gesetzgebung erfüllen. Anforderungen und Empfehlungen zur Qualitätssicherung und Qualitätskontrolle für Messungen im Feld werden angegeben (siehe 9.6).

5.2 Messprinzip

Die Probenluft wird kontinuierlich durch eine optische Absorptionsküvette gesaugt, in der sie mit monochromatische Strahlung mit der zentralen Wellenlänge 253,7 nm aus einer stabilisierten Quecksilber-Niederdruck-Entladungslampe durchstrahlt wird. Die UV-Strahlung, die durch die Absorptionsküvette tritt, wird von einer empfindlichen Photodiode oder einem Photomultiplier gemessen und in ein messbares elektrisches Signal umgewandelt. Die Absorption dieser Strahlung durch die Probenluft in der Absorptionsküvette ist ein Maß für die Ozonkonzentration in der Luft.

Zwei unterschiedliche Systeme zur Messung der UV-Absorption finden üblicherweise Anwendung.

Bei dem einen System wird die UV-Absorption durch Ozon über die Differenz der UV-Absorption zwischen einer Probenküvette und einer Bezugsküvette bestimmt (Zwei-Küvetten-Typ).

Bei dem anderen System wird nur eine Küvette verwendet. Die UV-Absorption von Ozon wird bestimmt, indem abwechselnd Ozon enthaltende Probenluft und ozonfreie Probenluft durch die Absorptionsküvette geleitet wird. Ozonfreie Probenluft wird erzeugt, indem die Probenluft durch einen Konverter geleitet wird, in dem das Ozon zerstört wird.

Bei den meisten modernen kommerziellen Ozon-Messgeräten werden Temperatur und Druck der Probenluft in der Absorptionsküvette gemessen. Mit diesen Daten berechnet ein interner Mikroprozessor die gemessene Ozon-Konzentration relativ zu den gewählten Bezugsbedingungen. Bei Messgeräten ohne diese automatische Druck- und Temperaturkompensation müssen die Konzentrationen manuell hinsichtlich der gewählten Bezugsbedingungen korrigiert werden.

Die Ozon-Konzentration wird in Volumen/Volumen-Einheiten gemessen (falls das Messgerät unter Verwendung eines Volumen/Volumen-Standards kalibriert wurde). Die Endergebnisse zur Berichterstattung werden unter Verwendung von Umrechnungsfaktoren in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ angegeben (siehe 10).

5.3 Eignungsprüfung

Die Eignungsprüfung beruht auf der Bewertung von Leistungskenngrößen, die mit vorgeschriebenen Prüfverfahren bestimmt werden. In dieser Europäischen Norm werden Prüfverfahren zur Bestimmung der Leistungskenngrößen von mindestens einem Messgerät im Labortest und mindestens zwei Messgeräten im Feldtest beschrieben. Diese Prüfungen müssen von einem benannten Laboratorium durchgeführt werden. Die Auswertung für die Eignungsbekanntgabe eines Messgeräts beruht auf der Berechnung der kombinierten erweiterten Messunsicherheit, die aus den numerischen Werten der geprüften Leistungskenngrößen abgeleitet und mit einer vorgegebenen maximal zulässigen Unsicherheit verglichen wurde.

Die Eignungsbekanntgabe eines Messgeräts erfordert den Nachweis, dass die hinsichtlich der Datenqualität definierten Anforderungen, wie sie zum Beispiel in Richtlinie 2002/3/EG angegeben sind, erfüllt werden.

5.4 Feldbetrieb und Qualitätskontrolle

Vor der Installation und dem Betrieb eines eignungsgeprüften Messgeräts in einer Messstation muss die kombinierte erweiterte Messunsicherheit mit den bei der Eignungsprüfung ermittelten Leistungskenngrößen und den lokalen Bedingungen an der Messstation berechnet werden. Mit dieser Berechnung ist die Eignung eines eignungsgeprüften Messgeräts für seinen Einsatz unter den in dieser spezifischen Messstation geltenden Randbedingungen nachzuweisen.

Nach der Installation des eignungsgeprüften Messgeräts in der Messstation wird sein ordnungsgemäßer Betrieb geprüft.

Um sicherzustellen, dass die Unsicherheit der nachfolgenden im Feld erhaltenen Messergebnisse den zulässigen Wert einhält, werden die Anforderungen zur Qualitätssicherung und -kontrolle beim Betrieb und bei der Wartung des Probennahmesystems und des Messgeräts angegeben.

6 Probenahmeeinrichtung

6.1 Allgemeines

Für das UV-Messgerät in der Messstation kann ein individueller Probeneinlass verwendet werden. Alternativ kann die Probenahme aus einem gemeinsamen Probeneinlass mit einem Probengasverteiler, an den auch andere Geräte angeschlossen werden können, erfolgen. Die Betriebsbedingungen und die Bauweise der Probenahmeeinrichtung tragen zur kombinierten erweiterten Messunsicherheit bei; um diesen Beitrag zu minimieren, werden in den folgenden Abschnitten Leistungskriterien für die Probenahmeeinrichtung sowie die erforderlichen Probenahmebedingungen angegeben.

ANMERKUNG In Anhang C sind unterschiedliche Probenahmeeinrichtungen schematisch dargestellt.

6.2 Probenahmeort

Der Ort der Probenahme und Analyse wird nicht vorgegeben, da dieser von den Messanforderungen abhängt (z. B. Messungen in ländlichen Gebieten oder in einem Gebiet mit städtischem Hintergrund).

ANMERKUNG Leitlinien für die Auswahl von lokalen Probenahmestellen sind im Anhang D angegeben.

6.3 Probeneinlass und Probenahmeleitung

Das Probenahmeverfahren oder die Probenahmeeinrichtung werden hier nicht im Detail beschrieben; stattdessen werden Mindestanforderungen für die Probenahmeeinrichtung angegeben.

Der Probeneinlass muss so konstruiert sein, dass nicht Regenwasser in das Probenahmesystem eindringen kann. Die Probenahmeleitung muss so kurz wie praktisch möglich sein, um die Verweilzeit zu minimieren.

Das Material des Probeneinlasses und der Probenahmeleitung (oder des -systems) kann die Zusammensetzung der Probe beeinflussen. Deshalb müssen Materialien wie Polytetrafluorethen (PTFE), Perfluorethylenpropylen (FEP), Borsilikatglas oder nicht rostender Stahl verwendet werden.

ANMERKUNG Die Probenahmeleitung kann mäßig beheizt werden, um Kondensationen zu vermeiden. Kondensationen können bei hoher Außentemperatur und/oder Feuchte auftreten.

Da im Allgemeinen NO in der Probenluft vorhanden ist, kann durch die Reaktion von NO mit Ozon eine Änderung der anfänglichen Ozon-Konzentration stattfinden. Deshalb sollte die Probenahmeleitung so kurz wie möglich sein, um die Verweilzeit zu minimieren. Berechnungen haben gezeigt, dass die Abnahme der anfänglichen Ozon-Konzentrationen bei den üblichen Konzentrationen von Ozon und Stickstoffmonoxid in der Luft kleiner als 1 % ist, wenn die Verweilzeit unter 0,5 s liegt. Um eine signifikante Änderung der Ozon-Konzentration zu vermeiden, muss die Gesamtverweilzeit (die Summe der Verweilzeiten im Probenahmesystem und im Messgerät) kleiner als 2 Sekunden sein. Der Einfluss der Verweilzeit auf die Abnahme der anfänglichen Ozon-Konzentration ist nach Anhang A zu berechnen.

Wenn der berechnete Verlust an Ozon zwischen 5 % und 10 % liegt, muss die gemessene Ozon-Konzentration korrigiert werden. Wenn der berechnete Verlust an Ozon größer als 10 % ist, sind Maßnahmen zu ergreifen, um die Verweilzeit zu verringern (z. B. durch Verkürzen der Probenahmeleitung oder Vergrößern der Durchflussrate durch die Probenahmeleitung).

Je nach Anordnung des Partikelfilters im Probenahmesystem (siehe 6.4) kann die Probenahmeleitung durch Staubablagerungen verunreinigt werden, was zu Ozon-Verlusten in der (den) Probenahmeleitung(en) führen kann. Die Häufigkeit der Reinigung des Probenahmesystems (siehe 9.6.2) hängt von den lokalen Bedingungen ab.

Der Einfluss des Druckabfalls über die Probenahmeleitung einschließlich des Filters muss kleiner als 1 % des Ausgangssignals des Messgeräts sein.

Die Probenahmeleitung, der Probengasverteiler und das Filter müssen (bei der Erstinstallation und nach jeder Reinigung) konditioniert werden, um eine vorübergehende Abnahme der gemessenen Ozon-Konzentration zu vermeiden. Probenahmeleitung und Filter müssen mit Außenluft über eine Zeitspanne von mindestens zwei Stunden beim Nenndurchfluss des Probengases konditioniert werden. Die während dieser Zeitspannen gemessenen Konzentrationen dürfen nicht in die Berechnung der Stunden- oder Jahresmittel eingehen.

Die Zeit für die Konditionierung darf nicht in die Berechnung der Verfügbarkeit des Messgeräts während der Eignungsprüfung (8.5.6) und während des Betriebs im Feld (11.2.3) eingehen. Die Konditionierung der Bauteile kann auch bereits im Labor vor der Installation im Probenahmesystem erfolgen.

6.4 Partikelfilter

Das Partikelfilter kann in der Probenahmeleitung angeordnet werden. Es muss alle Partikel zurückhalten, die die Leistung des Messgeräts beeinträchtigen könnten. Es muss aus PTFE sein. Das Material des Filtergehäuses muss gegenüber O₃ chemisch inert sein.

ANMERKUNG 1 Filter mit einer Porengröße von 5 µm erfüllen üblicherweise diese Anforderung.

ANMERKUNG 2 Geeignete Materialien für das Filtergehäuse sind z. B. PTFE, PFA, FEP und Borsilikatglas.

Das Partikelfilter muss regelmäßig ausgewechselt werden, wobei die Häufigkeit des Wechsels von der Staubbelastung an der Probenahmestelle abhängt (siehe 9.6.2). Beim Filterwechsel muss auch das Filtergehäuse gereinigt werden. Eine Überladung des Partikelfilters kann Ozonverluste durch Adsorption auf den Partikeln verursachen und den Druckabfall in der Probenahmeleitung vergrößern.

Der Anwender muss sicherstellen, dass das Filter und die Leitung das Probengas nicht verändern.

6.5 Steuerung und Regelung des Probendurchflusses

Der Probendurchfluss muss innerhalb der Angaben des Geräteherstellers liegen.

6.6 Pumpe für den Probengasverteiler

Bei Verwendung eines Probengasverteilers ist eine Pumpe (oder Ventilator) zur Probenahme der Luft und zum Durchsaugen der Probenluft durch den Probengasverteiler erforderlich. Der Einlass der Pumpe (oder des Ventilators) muss am Ende des Probengasverteilers angeordnet sein (siehe Anhang C). Die Pumpe oder der Ventilator muss eine ausreichende Leistung aufweisen, um sicherzustellen, dass alle an den Probengasverteiler angeschlossenen Messgeräte mit der erforderlichen Luftmenge versorgt werden und dass die Verweilzeit der Probe vom Einlass bis zum Eintritt in das Messgerät weniger als 2 Sekunden beträgt. Um die Funktion dieser Pumpe zu überwachen, wird die Installation eines Durchflussalarmsystems empfohlen. Ein Beispiel für einen Probengasverteiler ist im Anhang C gegeben.

Der Einfluss des durch diese Pumpe verursachten Druckabfalls auf die gemessene Konzentration muss < 1 % sein.

7 Messgerät

7.1 Allgemeines

Im Anhang E sind zwei Typen von UV-Photometrie-Messgeräten schematisch dargestellt.

Das UV-Fluoreszenz-Messgerät besteht aus den in 7.3 bis 7.11 beschriebenen Hauptkomponenten.

7.2 Störungen

Das UV-photometrische Verfahren wird nicht von den gängigen gasförmigen Luftverunreinigungen in Konzentrationen von weniger als 100 nmol/mol gestört. Es wurden jedoch Störungen von etwa 1 nmol/mol Ozonäquivalenten für eine Schwefeldioxid-Konzentrationen von 125 nmol/mol und 1 nmol/mol Ozonäquivalenten für eine Stickstoffdioxid-Konzentration von 500 nmol/mol berichtet.

Der normalerweise in der Probenluft vorhandene Wasserdampf ist die größte Störkomponente. Bei Vergleichsmessungen 1994/1995 bei ERLAP [20] waren die Störungen durch H₂O (mit 85 % relativer Feuchte bei 22 °C):

maximal 5,4 % (12 nmol/mol) und minimal 2 % (4,4 nmol/mol) bei 220 nmol/mol O₃ und
maximal 27,4 (9,6 nmol/mol) und minimal 9,7 % (3,4 nmol/mol) bei 35 nmol/mol O₃.

Es ist nicht damit zu rechnen, dass die Quecksilber-Konzentrationen in der Luft (2 ng/m³ bis 4 ng/m³) eine Störung bei der Ozon-Messung verursachen. Falls höhere Quecksilber-Konzentrationen erwartet werden, ist jedoch darauf zu achten. Es wurde berichtet, dass eine Quecksilber-Konzentration von 10 ng/m³ zu einem Ozon-Signal von 1 nmol/mol führt.

Außerdem sind einige Störkomponenten für Messgeräte, die einen Mangandioxid-Scrubber für Ozon haben, bekannt; diese sind in Anhang A von ISO 13964:1998 aufgelistet.

7.3 Ultraviolett-Absorptionsküvette

Die Ultraviolett-Absorptionsküvette muss aus einem gegenüber Ozon inertem Material hergestellt sein, wie zum Beispiel Fluorkohlenstoff-Polymer, Borosilikatglas, Quarz oder fluorkohlenstoffbeschichtetes Metall. Die Küvettenanordnung muss mechanisch stabil sein, so dass optische Justierungen nicht durch Schwingungen oder Änderungen der Umgebungstemperatur beeinflusst werden. Vorrichtungen zur Messung der Temperatur und des Drucks des Gases in der UV-Absorptionsküvette müssen vorhanden sein.

7.4 UV-Lampe

Die UV-Lampe (z.B. Niederdruck-Quecksilberdampf-Entladungslampe) muss monochromatische UV-Strahlung mit der zentralen Wellenlänge 253,7 nm aussenden. Die UV-Lampe muss elektronisch stabilisiert sein, um die Konstanz der UV-Strahlung sicherzustellen. Schwankungen der Lampenstrahlung während der Meßzyklen führen zu Abweichungen oder Rauschen.

Bei Verwendung einer Quecksilberdampf-Entladungslampe muss die Strahlung bei 185 nm (die Sauerstoff unter Ozonbildung photolysiert) durch eine Quarzglasummantelung oder -abschirmung eliminiert werden.

ANMERKUNG Die Absorptionsspektren zeigen, dass Wasserdampf in der Außenluft in dem hier interessierenden UV-Wellenlängenbereich (etwa 200 nm bis 300 nm) nicht stört. Es wurde jedoch bei einigen Messgeräten eines Herstellers beobachtet, dass das Quarzfenster der UV-Lampe eine beträchtliche Anzahl mikroskopischer Kratzer aufwies. Dies führte bei sich ändernder Feuchtigkeit in der Probenluft zu einer messbaren Schwankung der Lichtstreuung an der inneren Fensteroberfläche. Der Austausch dieser fehlerhaften Fenster eliminierte diese Störung (siehe [4]).

7.5 UV-Detektor

Das optische System muss so gestaltet sein, dass nahezu alle von dem Detektor registrierte Strahlung bei 253,7 nm zentriert ist. Das Signal dieses Sensors und seine zugehörige Elektronik muss ausreichend stabil sein, so dass das Messgerät die erforderlichen Leistungskriterien erfüllt.

ANMERKUNG Vakuum-Photodioden mit Cäsiumtellurid-Sensibilisierung erfüllen diese Anforderung bei 253,7 nm und weisen eine vernachlässigbare Empfindlichkeit bei anderen Quecksilber-Emissionswellenlängen auf. Andere Detektoren, wie zum Beispiel Photomultiplier erfüllen ebenfalls diesen Zweck.

7.6 Ozon-spezifischer Scrubber

Der ozon-spezifische Scrubber muss ein Material enthalten, das selektiv die Zerstörung von Ozon im Probenluftstrom katalysiert.

ANMERKUNG 1 Mangandioxid auf einem Metallsubstrat hat sich als zufrieden stellend erwiesen. Obwohl diese Verbindung keine der anderen gängigen Luftverunreinigungen entfernt, hat sich gezeigt, dass sie einige organischen Verbindungen, die in einigen seltenen Außenluftsituationen auftreten können, teilweise entfernt. Anhang A von ISO 13964:1998 listet solche störenden chemischen Verbindungen auf.

ANMERKUNG 2 Eine signifikante Abnahme des Signals gegenüber Ozon in der Luft kann ein Hinweis auf das Versagen des Scrubbers sein. Üblicherweise geben Hersteller eine mittlere Lebensdauer für solche Scrubber an; die tatsächliche Lebensdauer hängt jedoch vom Probenahmeort ab. Zum Beispiel können hohe Schadstoffkonzentrationen an einer Station mit städtischem Hintergrund den Scrubber vorzeitig unbrauchbar machen.

7.7 Umschaltventil

Mit einem Umschaltventil wird die Probenluft abwechselnd durch oder um den ozon-spezifischen Scrubber herum geleitet. Es muss aus einem gegenüber Ozon inertem Material, wie z. B. Fluorkohlenstoff-Polymer, hergestellt sein.

7.8 Temperaturmessgerät

Zur Messung der Temperatur der Probenluft in der UV-Absorptionsküvette ist ein Temperaturmessgerät mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5$ K und einer Messunsicherheit von 5 K erforderlich.

7.9 Druckmessgerät

Zur Messung des Druckes der Probenluft in der UV-Absorptionsküvette ist ein Druckmessgerät mit einer Genauigkeit von $\pm 0,2$ kPa und einer Messunsicherheit von 2 kPa erforderlich.

7.10 Durchflussregler

Das Messgerät muss mit einem Durchflussregler ausgestattet sein. Der Durchfluss muss nach Passage der Probenluft durch die UV-Absorptionsküvette gemessen werden.

7.11 Probengaspumpe des Messgeräts

Die Probengaspumpe ist am Auslass des Messgeräts angeordnet und saugt die Probenluft durch das Messgerät. Sie kann ein eigenständiges Gerät oder ein Bauteil des Messgeräts sein. Auf jeden Fall muss sie den vom Gerätehersteller angegebenen Durchflussanforderungen genügen und bei den für die UV-Absorptionszelle erforderlichen Druckbedingungen betrieben werden können.

7.12 Verweilzeit im Messgerät

Da in der Probenluft im Allgemeinen NO vorhanden ist, kann eine Änderung der Ozon-Konzentrationen durch die Reaktion von Ozon mit NO in der Probenahmeleitung stattfinden. Um eine signifikante Änderung der Ozon-Konzentrationen zu vermeiden, muss die gesamte Verweilzeit (Summe aus Verweilzeit im Probenahmesystem und Verweilzeit im Messgerät) auf jeden Fall kleiner als 5 s sein. Wenn der Verlust des anfänglichen Ozons zwischen 5 % und 10 % beträgt, muss die gemessene Ozon-Konzentration entsprechend Anhang A korrigiert werden. Hierfür wird die NO-Konzentration gemessen und in der Korrekturgleichung in Anhang A eingesetzt. Wenn der berechnete Ozon-Verlust größer als 10 % ist, sind Maßnahmen zu ergreifen, um die Verweilzeit zu verkürzen (z. B. Verkürzen der Probenahmeleitung oder Steigerung des Durchflusses durch die Probenahmeleitung).

Die Verweilzeit im Messgerät errechnet sich aus dem Durchfluss und dem inneren Durchmesser und der Länge der Leitungen im Messgerät.

7.13 Interne Spangasquelle

Einige Messgeräte sind mit einer internen Ozon-Spangasquelle ausgestattet. Diese Spangasquelle darf nicht für Kalibrierzwecke sondern nur für Funktionsprüfungen verwendet werden.

8 Eignungsbekanntgabe von UV-photometrischen Ozon-Messgeräten

8.1 Allgemeines

Bei der Bestimmung der Konzentration von Ozon in Luft muss die von der EU-Gesetzgebung vorgegebene maximal zulässige Messunsicherheit eingehalten werden. Um zu erreichen, dass die Unsicherheit kleiner (oder gleich) diesem zulässigen Wert ist, muss das UV-Photometrie-Messgerät alle Kriterien für die in dieser Norm angegebenen Leistungskenngrößen erfüllen. Diese ausgewählten Leistungskenngrößen werden mit Labor- und Feldtests ermittelt. Durch Berechnung der kombinierten erweiterten Messunsicherheit aus der Kombination dieser Leistungskenngrößen kann beurteilt werden, ob ein UV-Fluoreszenz-Messgerät das Kriterium der maximal zulässigen Unsicherheit einhält.

Das Verfahren der Beurteilung der Leistungskenngrößen (Eignungsprüfung) umfasst Labor- und Feldtests sowie die Berechnung der kombinierten erweiterten Messunsicherheit. Mindestens ein Messgerät ist im Labor und zwei Messgeräte des selben Typs sind im Feld zu prüfen. Falls zwei Messgeräte im Labor geprüft werden, müssen beide die Prüfung bestehen.

Ein benanntes Laboratorium führt die Eignungsprüfungen durch. Die Eignungsbekanntgabe wird von oder im Auftrag der zuständigen Behörde ausgesprochen.

ANMERKUNG Das benannte Laboratorium sollte für diese Aktivitäten nach DIN EN ISO/IEC 17025 akkreditiert sein.

8.2 Relevante Leistungskenngrößen und Leistungskriterien

Die bei den Labor- und Feldprüfungen zu bestimmenden Leistungskenngrößen sowie die Leistungskriterien sind in Tabelle 1 angegeben. Die Leistungskenngrößen müssen von einem benannten Laboratorium nach den in 8.4 und 8.5 beschriebenen Verfahren bestimmt werden.

Tabelle 1 — Relevante Leistungskenngrößen und Leistungskriterien

Nr.	Leistungskenngröße	Symbol	Abschnitt	Labor	Feld	Leistungskriterium für O ₃
1	Wiederholpräzision bei Null	$r_{l,z}$	8.4.5	x		$\leq 1,0 \text{ nmol/mol}$
2	Wiederholpräzision bei der Konzentration c_i (beim Niveau des 1-Stunden-Grenzwerts)	$r_{l,ct}$	8.4.5	x		$\leq 3,0 \text{ nmol/mol}$
3	"Lack of fit" (größte Abweichung von der linearen Regressionsfunktion)	X_l	8.4.6	x		$\leq 5,0 \text{ \% des Messwerts}^b$
4	Empfindlichkeitskoeffizient des Probengasdrucks	b_{gp}	8.4.7	x		$\leq 1,0 \text{ \% des Messwerts/kPa}$
5	Empfindlichkeitskoeffizient der Probengastemperatur	b_{gt}	8.4.8	x		$\leq 0,50 \text{ nmol/mol/K}$
6	Empfindlichkeitskoeffizient der Umgebungstemperatur	b_{st}	8.4.9	x		$\leq 0,50 \text{ nmol/mol/K}$

Tabelle 1 (fortgesetzt)

Nr.	Leistungskenngröße	Symbol	Abschnitt	Labor	Feld	Leistungskriterium für O ₃
7	Empfindlichkeitskoeffizient der elektrischen Spannung	b_V	8.4.10	x		$\leq 0,30 \text{ nmol/mol/V}$
8	Störkomponenten bei Null und der Konzentration c_t (beim Niveau des 1-Stunden-Grenzwerts) ^c		8.4.11			
8a	H ₂ O, Konzentration 16 mmol/mol ^d	$X_{\text{H}_2\text{O},z,ct}$		x		$\leq 10 \text{ nmol/mol}$
8b	Benzol, Konzentration 1 $\mu\text{mol/mol}$	$X_{\text{benz},z,ct}$		x		$\leq 5,0 \text{ nmol/mol}$
9	Mittelungseinfluss	X_{av}	8.4.12	x		$\leq 7,0 \%$ des Messwerts
10	Vergleichpräzision unter Feldbedingungen	r_f	8.5.5		x	$\leq 5,0 \%$ des Mittels über eine Zeitspanne von drei Monaten
11	Langzeitdrift bei Null	$D_{l,z}$	8.5.4		x	$\leq 5,0 \text{ nmol/mol}$
12	Langzeitdrift beim Spannniveau ^a	$D_{l,s}$	8.5.4		x	$\leq 5,0 \%$ des Maximums des Zertifizierungsbereichs
13	Kurzzeitdrift bei Null	$D_{s,z}$	8.4.4	x		$\leq 2,0 \text{ nmol/mol}$ über 12 h
14	Kurzzeitdrift beim Spannniveau ^a	$D_{s,s}$	8.4.4	x		$\leq 6,0 \text{ nmol/mol}$ über 12 h
15	Einstellzeit (Anstieg)	T_r	8.4.3	x		$\leq 180 \text{ s}$
16	Einstellzeit (Abfall)	T_f	8.4.3	x		$\leq 180 \text{ s}$
17	Differenz zwischen Anstiegs- und Abfallzeit	T_d	8.4.3	x		$\leq 10 \%$ relative Differenz
18	Differenz Proben-/Kalibriereingang ^e	D_{sc}	8.4.13	x		$\leq 1,0 \%$
19	Wartungsintervall		8.5.6		x	3 Monate oder weniger, falls der Hersteller eine kürzere Zeitspanne angibt, aber nicht weniger als 2 Wochen
20	Verfügbarkeit des Messgeräts	A_a	8.5.7		x	$> 90 \%$

^a das Spannniveau ist 70 % bis 80 % des Zertifizierungsbereichs

^b und 2 nmol/mol bei Null

^c das Leistungskriterium gilt bei Null und beim Spannniveau

^d eine H₂O-Konzentration von 16 mmol/mol entspricht 80 % relativer Luftfeuchte bei 293 K und 101,3 kPa

^e sofern relevant

ANMERKUNG nmol/mol = ppb

Die meisten Messsysteme können das Ausgangssignal als fließenden Mittelwert einer einstellbaren Zeitspanne ausgeben. Einige Systeme passen diese Integrationszeit automatisch als Funktion der Frequenz der Konzentrationsschwankungen der gemessenen Komponente an (z. B. Kalman-Filter). Diese Optionen werden typischerweise zur Glättung der Ausgabedaten verwendet. Es muss nicht bewiesen werden, dass der eingestellte Wert für die Mittelungszeit oder ein aktives Filter das Ergebnis der Prüfung der Mittelungszeit und der Einstellzeit beeinflusst. Während der Labor- und Feldtests muss die Mittelungszeit auf den kleinsten Wert

eingestellt werden und alle elektronischen Filter müssen ausgeschaltet werden. Diese Einstellungen müssen im Prüfbericht festgehalten werden.

8.3 Änderungen am Messgerät

Der Hersteller muss die zuständige Behörde über jede Änderung des eignungsgeprüften Messgeräts informieren. Dabei sind der Grund für die Änderung sowie die erwarteten Konsequenzen hinsichtlich der in Tabelle 1 genannten Leistungskenngrößen mitzuteilen. Die zuständige Behörde entscheidet, ob neue Prüfungen erforderlich sind. Ausgeschlossen sind Änderungen

- am Material des Rahmens (Gehäuses);
- bei elektronischen Verbindungselementen und Steckplätzen;
- bei Schrauben, Muttern, Kabelverbindungen und andere Befestigungsmaterialien.

8.4 Verfahren zur Bestimmung der Leistungskenngrößen beim Labortest

8.4.1 Allgemeines

Die Bestimmung der Leistungskenngrößen im Labor als Teil der Eignungsprüfung ist von einem benannten Laboratorium durchzuführen. Die Qualität der bei den beschriebenen Prüfverfahren benutzten Materialien und der Ausrüstung muss die in dieser Norm angegebenen Anforderungen erfüllen. Die Laborprüfung ist mit mindestens einem Messgerät durchzuführen.

8.4.2 Testbedingungen

8.4.2.1 Allgemeines

Vor Inbetriebnahme des Messgeräts ist die Betriebsanleitung des Herstellers insbesondere hinsichtlich der Aufstellung des Gerätes und der Qualität und Menge des erforderlichen Verbrauchsmaterials zu befolgen.

Vor Durchführung der Prüfungen ist die vom Hersteller festgelegte Einlaufzeit zu beachten. Falls die Einlaufzeit nicht festgelegt ist, ist eine Mindestzeit von zwei Stunden einzuhalten.

Die Autoskalierungsfunktion und die Selbstkorrektur der Drift ist während des Labortests außer Funktion zu setzen.

Bei der Aufgabe von Prüfgasen auf das Messgerät muss das Prüfgassystem mindestens eine halbe Stunde vor Beginn der Prüfungen betrieben werden, um stabile Konzentrationen liefern zu können.

8.4.2.2 Parameter

Während der Prüfung für jede einzelne Leistungskenngröße müssen folgende Parameter innerhalb des in Tabelle 2 angegebenen Bereichs stabil sein.

Tabelle 2 – Festgelegte Werte und Stabilität der Prüfparameter

Parameter	Festgelegte Werte	Stabilität
Probengasdruck	Herstellerangaben (mit Ausnahme der Probengasdruckprüfung, siehe 8.4.7)	$\pm 0,2$ kPa
Probengastemperatur	20 °C bis 23 °C (mit Ausnahme der Probengastemperaturprüfung, siehe 8.4.8)	± 2 °C

Tabelle 2 (fortgesetzt)

Parameter	Festgelegte Werte	Stabilität
Umgebungslufttemperatur	20 °C bis 23 °C (mit Ausnahme der Umgebungstemperaturprüfung, siehe 8.4.9)	±2 °C
Elektrische Spannung ^a	bei Nennspannung und innerhalb der Angaben des Herstellers (mit Ausnahme der Prüfung der Spannungsabhängigkeit, siehe 8.4.10)	±1 %
Probengasdurchfluss zum Messgerät	Herstellerangaben	±1 %

^a für ein mit Gleichstrom betriebenes Messgerät muss der Eignungsprüfungstest der Spannungsänderung über den Bereich von ±10 % der Nennspannung durchgeführt werden.

8.4.2.3 Prüfgase und Verfahren

Zur Bestimmung der verschiedenen Leistungskenngrößen sind auf nationale Standards rückführbare Prüfgase (Luft mit einer bestimmten O₃-Konzentration) zu verwenden, sofern in dieser Europäischen Norm nichts anderes festgelegt ist. Verschiedene Verfahren zur Herstellung von Prüfgasen sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3 – Verfahren zur Herstellung von Prüfgasen

Verfahren	Beschreibung	Norm
Herstellen eines Ozon-Prüfgases	Herstellung mit einem Ozon-Generator	5.2, Punkt b, von ISO 13964:1998
Kalibrierung	Verwendung eines primären UV-Referenzphotometers	6.2, 6.2.1, 6.2.2 und 7.1 von ISO 13964:1998

Die Unsicherheiten der für die Labor- und Feldtests verwendeten Null- und Spangase dürfen nicht signifikant sein. Die mögliche Verunreinigung von Null- und Spangas darf die Ergebnisse des Labortests nicht signifikant beeinflussen. Deshalb müssen die Null- und Spangase den folgenden Anforderungen genügen:

Maximal zulässige Unsicherheit der Konzentration der für den Labortest eingesetzten Gase: ±1 %.

Die erforderliche Reinheit der Prüfgase und des Nullgases sind in Tabelle 4 als absolute Werte angegeben.

Tabelle 4 — Erforderliche Reinheit der Prüfgase für die Laborprüfungen

Prüfgase für die Laborprüfungen	Erforderliche Reinheit
SO ₂	< 0,1 nmol/mol
NO	< 0,1 nmol/mol
NO ₂	< 0,1 nmol/mol
Benzol	< 0,05 nmol/mol
Wasser	< 10 µmol/mol

ANMERKUNG Es ist ratsam, den Feldtest mit dem gleichen, ausschließlich für diese Prüfungen reservierten Satz von Druckgasflaschen und Nullgasgeneratoren durchzuführen. Die Stabilität von Null- und Spangas sollte über eine Zeitspanne, die länger als die Prüfzeitspanne ist, garantiert sein.

8.4.3 Einstellzeit

8.4.3.1 Allgemeine Anforderungen

Die Einstellzeit des Messgeräts muss bei dem vom Hersteller angegebenen Nennvolumendurchfluss bestimmt werden. Der Volumendurchfluss ist bei der Prüfung innerhalb der in 8.4.2.2 angegebenen Anforderungen ($\pm 1\%$) konstant zu halten.

8.4.3.2 Prüfverfahren

Zur Bestimmung der Einstellzeit wird die auf das Messgerät aufgegebene Konzentration sprunghaft von weniger als 20 % auf ungefähr 80 % des Maximums des Zertifizierungsbereichs geändert, und umgekehrt (siehe Bild 1).

Der Wechsel von Null- auf Spangas muss unmittelbar unter Verwendung eines geeigneten Ventils durchgeführt werden. Der Ventilauslass muss direkt auf dem Einlass des Messgeräts montiert sein und sowohl Null- als auch Spangas müssen mit dem gleichen Überschuss angeboten werden, der mit Hilfe eines T-Stücks abgeleitet wird. Die Gasdurchflüsse von Null- und Spangas müssen so gewählt werden, dass die Totzeit im Ventil und im T-Stück im Vergleich zur Totzeit des Messgeräts vernachlässigbar ist. Der sprunghafte Wechsel wird durch Umschalten des Ventils von Null- auf Spangas herbeigeführt. Dieser Vorgang muss zeitlich abgestimmt sein und ist der Startpunkt ($t = 0$) für die Totzeit (Anstieg) nach Bild 1. Wenn das Gerät 100 % der aufgegebenen Konzentration anzeigt, kann wieder auf Nullgas umgestellt werden und dieser Vorgang ist der Startpunkt ($t = 0$) für die Totzeit (Abfall). Wenn das Gerät 0 % der aufgegebenen Konzentration anzeigt, ist der in Bild 1 gezeigte Zyklus vollständig abgelaufen.

Die zwischen dem Beginn der sprunghaften Änderung und dem Erreichen von 90 % der endgültigen stabilen Anzeige des Messgeräts vergangene Zeit (Einstellzeit) wird gemessen. Der gesamte Zyklus muss viermal wiederholt werden. Der Mittelwert der vier Einstellzeiten (Anstieg) und der Mittelwert der vier Einstellzeiten (Abfall) wird berechnet.

Die relative Differenz zwischen den Einstellzeiten wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$T_d = \left| \frac{T_r - T_f}{T_r} \right| \times 100\% \quad (1)$$

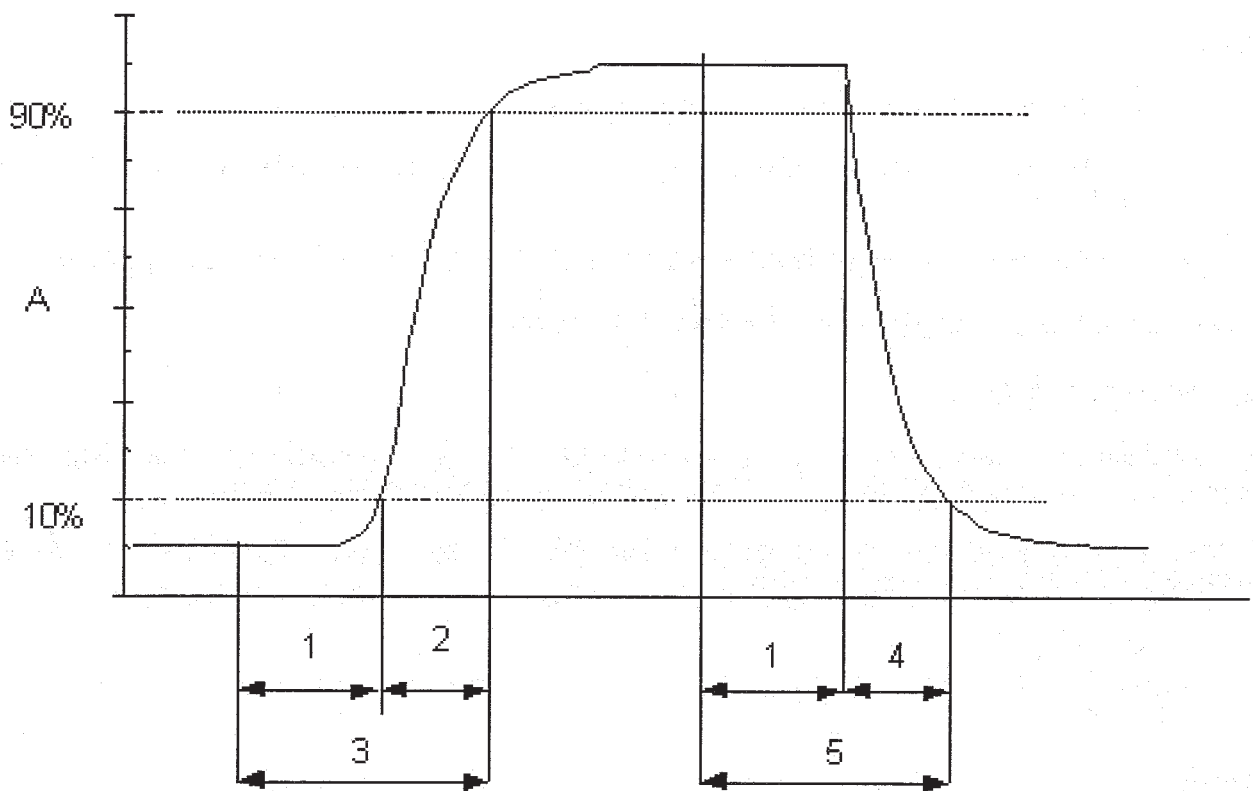
Dabei ist

- T_d die relative Differenz zwischen Einstellzeit (Anstieg) und Einstellzeit (Abfall) (%);
- T_r die Einstellzeit (Anstieg) (Mittelwert von 4 Messungen) (s);
- T_f die Einstellzeit (Abfall) (Mittelwert von 4 Messungen) (s).

T_r , T_f und T_d müssen die in Tabelle 1 angegebenen Leistungskriterien erfüllen.

8.4.4 Kurzzeitdrift

Nach der zur Stabilisierung erforderlichen Zeit (8.4.2.1) wird das Messgerät beim Null- und Spanniveau (etwa 70 % bis 80 % des Maximums des Zertifizierungsbereichs) eingestellt. Anschließend werden eine unabhängige, gefolgt von 9 Einzelmessungen zuerst bei Null und dann bei der Span-Konzentrationen durchgeführt. Aus diesen 10 Einzelmessungen wird jeweils der Mittelwert für das Null- und Spanniveau berechnet.



Legende

- A Signal des Messgeräts
- 1 Totzeit
- 2 Anstiegszeit
- 3 Einstellzeit (Anstieg)
- 4 Abfallzeit
- 5 Einstellzeit (Abfall)

Bild 1 – Veranschaulichung der Einstellzeit

Das Messgerät muss bei den Luftmessungen unter Laborbedingungen (8.4.2.2) betrieben werden. Nach einer Zeitspanne von 12 Stunden werden Null- und Spangas auf das Messgerät aufgegeben und eine unabhängige, gefolgt von 9 Einzelmessungen zuerst bei Null und dann bei der Span-Konzentration durchgeführt. Die Mittelwerte für Null- und Spanniveau werden berechnet. Diese Prüfung zeigt, dass die Drift nicht der dominierende Faktor bei den Testergebnissen ist.

Die Kurzzeitdrift beim Null- und Spanniveau ist:

$$D_{s,z} = (C_{z,2} - C_{z,1}) \quad (2)$$

Dabei ist

$D_{s,z}$ die 12-Stunden-Drift beim Nullniveau (nmol/mol);

$C_{z,1}$ der Mittelwert der Nullgasmessungen zu Beginn der Driftzeitspanne (direkt nach der Kalibrierung) (nmol/mol);

$C_{z,2}$ der Mittelwert der Nullgasmessungen am Ende der Driftzeitspanne (12 Stunden) (nmol/mol).

$D_{s,z}$ muss das in Tabelle 1 angegebene Leistungskriterium erfüllen.

$$D_{s,s} = (C_{s,2} - C_{s,1}) - D_{s,z} \quad (3)$$

Dabei ist

$D_{s,s}$ die 12-Stunden-Drift beim Spanniveau (nmol/mol);

$C_{s,1}$ der Mittelwert der Spangasmessungen zu Beginn der Driftzeitspanne (direkt nach der Kalibrierung) (nmol/mol);

$C_{s,2}$ der Mittelwert der Spangasmessungen am Ende der Driftzeitspanne (12 Stunden) (nmol/mol).

$D_{s,s}$ muss das in Tabelle 1 angegebene Leistungskriterium erfüllen.

8.4.5 Wiederholpräzision

Eine unabhängige, gefolgt von 19 Einzelmessungen bei der Konzentration Null und einer Prüfgaskonzentration (c_t), die ähnlich dem 1-Stunden-Grenzwert ist, werden durchgeführt.

Die Wiederholstandardabweichung (s_i) dieser Messungen bei der Konzentration Null und bei der Konzentration c_t wird folgendermaßen berechnet:

$$s_i = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (4)$$

Dabei ist

s_i die Wiederholstandardabweichung ($\mu\text{mol/mol}$);

x_i die i -te Messung ($\mu\text{mol/mol}$);

$\bar{x}$ der Mittelwert der 20 Messungen ($\mu\text{mol/mol}$);

n die Anzahl der Messungen ($n = 20$).

Die Wiederholstandardabweichung muss getrennt für beide Messreihen (Nullgas und Konzentration c_t) berechnet werden. Die Wiederholpräzision (r_i) wird folgendermaßen berechnet:

$$r_i = t_{n-1; 0,05} \times s_i \quad (5)$$

Dabei ist

$t_{n-1, 0,05}$ der zweiseitige Studentfaktor bei einem Vertrauensniveau von 0,05, mit $n - 1$ Freiheitsgraden (für $n = 20$ ist $t_{n-1, 0,05} = 2,09$);

s_i die Wiederholstandardabweichung ($\mu\text{mol/mol}$).

r_i muss das in Tabelle 1 angegebene Leistungskriterium sowohl bei der Konzentration Null als auch der Prüfgaskonzentration c_t (1-Stunden-Grenzwert) erfüllen.

8.4.6 Linearität ("Lack of fit")

Die Linearität des Messgeräts ist über den Bereich von 0 % bis 95 % des Maximums des Zertifizierungsbereichs mit mindestens sechs Konzentrationen (einschließlich des Nullpunktes) zu prüfen. Das Messgerät muss bei einer Konzentration von etwa 90 % des Maximums des Zertifizierungsbereichs eingestellt werden. Bei jeder Konzentration (einschließlich des Nullpunktes) müssen mindestens fünf unabhängige Messungen durchgeführt werden.

Die Konzentrationen werden in folgender Reihenfolge aufgegeben: 80 %, 40 %, 0 %, 60 %, 20 % und 95 %. Nach jedem Wechsel der Konzentration müssen mindestens vier Einstellzeiten abgewartet werden, bevor die nächste Messung durchgeführt wird.

Die Verdünnungsverhältnisse für die aufgegebenen Konzentrationen müssen kleiner als 0,5 % untereinander sein.

ANMERKUNG Das Konzept der Prüfung (Anzahl der Konzentrationen und Anzahl der Wiederholungen) ist so angelegt, dass die Abweichung von der linearen Funktion mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden kann. Die Prüfung ist außerdem ausreichend robust, um Nicht-Linearität zwischen Null und einer Konzentration am unteren Ende des Bereiches sowie Linearität von diesem unteren Ende bis zum oberen Ende des Bereichs erkennen zu können.

Die Berechnung linearen Regressionsfunktion und der Abweichungen wird nach Anhang B durchgeführt. Die größte Abweichung von der linearen Regression muss das in Tabelle 1 angegebene Kriterium erfüllen.

8.4.7 Empfindlichkeitskoeffizient des Probengasdrucks

Messungen werden bei einer Konzentration von etwa 70 % bis 80 % des Maximums des Zertifizierungsbereichs bei absoluten Drücken von etwa 80 kPa ± 0,2 kPa und etwa 110 kPa ± 0,2 kPa durchgeführt. Bei jedem Druck werden eine unabhängige Messung und zwei Einzelmessungen durchgeführt. Die Mittelwerte dieser Messungen bei den beiden Drücken werden berechnet.

Messungen bei verschiedenen Drücken müssen durch mindestens vier Einstellzeiten voneinander getrennt sein.

Der Einfluss des Probengasdrucks ist:

$$b_{gp} = \left| \frac{(C_{P_1} - C_{P_2})}{C \times (P_2 - P_1)} \right| \times 100 \% \quad (6)$$

Dabei ist

b_{gp} der Empfindlichkeitskoeffizient des Probengasdrucks, angegeben in Prozent des Messwerts je kPa;

C_{P_1} der Mittelwert der Messungen beim Probengasdruck P_1 (µmol/mol);

C_{P_2} der Mittelwert der Messungen beim Probengasdruck P_2 (µmol/mol);

C die O₃-Konzentration im aufgegebenen Gas (µmol/mol);

P_1 der Probengasdruck P_1 (in kPa);

P_2 der Probengasdruck P_2 (in kPa).

b_{gp} muss das in Tabelle 1 angegebene Leistungskriterium erfüllen.

8.4.8 Empfindlichkeitskoeffizient der Probengastemperatur

Zur Bestimmung der Abhängigkeit von der Probengastemperatur werden Messungen bei Probengastemperaturen von -30 °C und +40 °C durchgeführt. Die Temperaturabhängigkeit wird bei einer Konzentration von etwa 70 % bis 80 % des Maximums des Zertifizierungsbereichs bestimmt. Bei jeder Temperatur werden eine unabhängige, gefolgt von zwei Einzelmessungen durchgeführt.

Die Probengastemperatur am Einlass des Messgeräts muss mindestens 30 Minuten konstant sein.

Der Einfluss der Probengastemperatur ist:

$$b_{\text{gt}} = \frac{(C_{T_2} - C_{T_1})}{(T_2 - T_1)} \quad (7)$$

Dabei ist

- b_{gt} der Empfindlichkeitskoeffizient der Probengastemperatur ($\mu\text{mol/mol/K}$);
- C_{T_1} die mittlere Konzentration der Messungen bei der Probengastemperatur T_1 ($^{\circ}\text{C}$);
- C_{T_2} die mittlere Konzentration der Messungen bei der Probengastemperatur T_2 ($^{\circ}\text{C}$);
- T_1 die Probengastemperatur T_1 ($^{\circ}\text{C}$);
- T_2 die Probengastemperatur T_2 ($^{\circ}\text{C}$).

b_{gt} muss das in Tabelle 1 angegebene Leistungskriterium erfüllen.

8.4.9 Empfindlichkeitskoeffizient der Umgebungslufttemperatur

Der Einfluss der Umgebungslufttemperatur ist innerhalb des vom Hersteller angegebenen Bereichs bei folgenden Temperaturen zu bestimmen:

- 1) der niedrigsten zulässigen Temperatur (T_{min});
- 2) der Labortemperatur (T_l), siehe 8.4.2.2;
- 3) der höchsten zulässigen Temperatur (T_{max}).

Für diese Prüfungen ist eine Klimakammer erforderlich.

Der Einfluss wird bei der Konzentration Null und einer Konzentration von etwa 70 % bis 80 % des Maximums des Zertifizierungsbereichs bestimmt. Bei jeder Temperatur sind eine unabhängige und zwei Einzelmessungen bei Null und der Span-Konzentration durchzuführen.

Für jede Temperatur müssen die Kriterien für Einlauf- oder Stabilisierungszeit nach 8.4.2.1 erfüllt sein.

Die Messungen werden bezüglich der Temperatureinstellung in folgender Reihenfolge durchgeführt:

T_l , T_{min} , T_l und T_l , T_{max} , T_l

Bei der ersten Temperatur (T_l) wird das Messgerät bei Null- und Spanniveau (70 % bis 80 % des Maximums des Zertifizierungsbereichs) eingestellt. Dann werden eine unabhängige und zwei Einzelmessungen bei T_l , T_{min} und wieder bei T_l durchgeführt. Diese Vorgehensweise wird bei der Temperaturfolge T_l , T_{max} und T_l wiederholt.

Um eine auf andere Faktoren als die Temperatur zurückgehende Drift auszuschließen, werden die Messungen bei T_l gemittelt; diese Mittelung wird in der folgenden Gleichung zur Berechnung des Einflusses der Umgebungstemperatur berücksichtigt:

$$b_{\text{st}} = \left| \frac{x_T \times \frac{x_1 + x_2}{2}}{T \times T_l} \right| \quad (8)$$

Dabei ist

- $b_{s,t}$ der Empfindlichkeitskoeffizient der Umgebungslufttemperatur bei Null oder der Span-Konzentration und bei $T_{\min}$ oder $T_{\max}$ ($\mu\text{mol/mol/K}$);
- x_T der Mittelwert der Messungen bei $T_{\min}$ oder $T_{\max}$ ($\mu\text{mol/mol}$);
- x_1 der erste Mittelwert der Messungen bei T_1 direkt nach der Kalibrierung ($\mu\text{mol/mol}$);
- x_2 der zweite Mittelwert der Messungen bei T_1 direkt vor der Kalibrierung ($\mu\text{mol/mol}$);
- T_1 die Umgebungslufttemperatur im Labor ($^{\circ}\text{C}$);
- T die Umgebungslufttemperatur $T_{\min}$ oder $T_{\max}$ ($^{\circ}\text{C}$).

Für die Dokumentation der Abhängigkeit von der Umgebungslufttemperatur wird der höhere der Werte der Temperaturabhängigkeit bei $T_{\min}$ und $T_{\max}$ gewählt.

b_{st} muss das in Tabelle 1 angegebene Leistungskriterium erfüllen.

8.4.10 Empfindlichkeitskoeffizient der Spannung

Die Abhängigkeit von der Netzspannung wird an den beiden Grenzen des vom Hersteller angegebenen Spannungsbereichs bei der Konzentration Null und einer Konzentration von etwa 70 % bis 80 % des Maximums des Zertifizierungsbereichs bestimmt. Eine unabhängige Messung, gefolgt von zwei Einzelmessungen, wird bei jedem Spannungsniveau durchgeführt.

Die Abhängigkeit von der Spannung ist:

$$b_v = \frac{(C_{V_2} - C_{V_1})}{(V_2 - V_1)} \quad (9)$$

Dabei ist

- b_v der Einfluss der Spannung ($\mu\text{mol/mol/V}$);
- C_{V_1} der Mittelwert der Messungen bei der Spannung V_1 ($\mu\text{mol/mol/V}$);
- C_{V_2} der Mittelwert der Messungen bei der Spannung V_2 ($\mu\text{mol/mol/V}$);
- V_1 die vom Hersteller angegeben niedrigste Spannung $V_{\min}$ (V);
- V_2 die vom Hersteller angegeben höchste Spannung $V_{\max}$ (V).

Für die Dokumentation der Abhängigkeit von der Spannung ist der höhere Wert der Messungen beim Null- und Spanniveau zu wählen.

b_v muss das in Tabelle 1 angegebene Leistungskriterium erfüllen.

Für ein mit Gleichstrom betriebenes Messgerät muss der Eignungsprüfungstest der Spannungsänderung über den Bereich von ± 10 % der Nennspannung durchgeführt werden.

8.4.11 Störungen

Das Signal des Messgeräts gegenüber verschiedenen in der Luft erwarteten Störkomponenten ist zu prüfen. Diese Störkomponenten können ein positives oder negatives Signal hervorrufen. Die Prüfung wird bei der Konzentration Null und einer Prüfgaskonzentration (c_t), die ähnlich dem 1-Stunden-Grenzwert ist, durchgeführt.

Die Konzentrationen der Prüfgasgemische mit der jeweiligen Störkomponente müssen eine Unsicherheit von kleiner 5 % aufweisen und auf nationale Standards rückführbar sein. Die zu prüfenden Störkomponenten und ihre Konzentrationen sind in Tabelle 1 angegeben. Der Einfluss jeder Störkomponente muss einzeln bestimmt werden. Die Konzentration der Messgröße ist für den auf die Zugabe der Störkomponente (z. B. Wasserdampf) zurückgehenden Verdünnungseinfluss zu korrigieren.

Nach der Einstellung des Messgeräts bei Null und dem Spannniveau wird ein Gemisch von Nullgas und der zu untersuchenden Störkomponente mit der in Tabelle 1 angegebenen Konzentration aufgegeben. Mit diesem Gemisch werden eine unabhängige, gefolgt von zwei Einzelmessungen durchgeführt. Diese Vorgehensweise wird mit einem Gemisch der Messgröße bei der Konzentration c_t und der zu untersuchenden Störkomponente wiederholt. Die Einflussgröße bei Null und der Konzentration c_t ist:

$$X_{\text{int},z} = x_z \quad (10)$$

Dabei ist

$X_{\text{int},z}$ die Einflussgröße der Störkomponente bei Null ($\mu\text{mol/mol}$);

x_z der Mittelwert der Messungen bei Null ($\mu\text{mol/mol}$).

Und:

$$X_{\text{int},c_t} = x_{c_t} - c_t \quad (11)$$

Dabei ist:

X_{int,c_t} die Einflussgröße der Störkomponente bei der Konzentration c_t ($\mu\text{mol/mol}$);

x_{c_t} der Mittelwert der Messungen bei der Konzentration c_t ($\mu\text{mol/mol}$);

c_t die Konzentration des aufgegebenen Gases beim Niveau der 1-Stunden-Grenzwerts ($\mu\text{mol/mol}$).

Die Einflussgröße der Störkomponenten muss die in Tabelle 1 angegebenen Leistungsanforderungen sowohl bei Null als auch der Konzentration c_t erfüllen.

8.4.12 Mittelungsprüfung

Die Mittelungsprüfung liefert ein Maß für die Unsicherheit der gemittelten Werte, die durch kurzzeitige Konzentrationsänderungen im Probengas, die kürzer als die Messwernerfassung im Messgerät sind, verursacht werden. Im Allgemeinen ist die Ausgabe eines Messgeräts das Ergebnis der Bestimmung einer Bezugskonzentration (üblicherweise Null) und der tatsächlichen Konzentration, die eine gewisse Zeit benötigt.

Zur Bestimmung der auf die Mittelung zurückgehenden Unsicherheit werden die folgenden Konzentrationen auf das Messgerät aufgegeben und die entsprechenden Messwerte registriert (siehe auch Bild 2):

- eine konstante O_3 -Konzentration c_t von etwa dem Doppelten des 1-Stunden-Grenzwerts;
- eine sprunghaft geänderte O_3 -Konzentration zwischen Null und der Konzentration c_t .

Die Zeitspanne (t_c) der konstanten O_3 -Konzentration muss mindestens gleich der zum Erzielen von vier unabhängigen Anzeigewerten notwendigen Zeitspanne sein (entsprechend mindestens 16 Einstellzeiten). Die Zeitspanne (t_v) der geänderten O_3 -Konzentration muss mindestens gleich der zum Erzielen von vier unabhängigen Anzeigewerten erforderlichen Zeitspanne sein. Die Zeitspanne (t_{O_3}) für die O_3 -Konzentration muss 45 Sekunden betragen, gefolgt von einer Zeitspanne (t_{zero}) von 45 Sekunden für die Konzentration Null. Weiterhin gilt:

c_t ist die Prüfgaskonzentration ($\mu\text{mol/mol}$);